

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-136886

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl. B02C 17/00
B09B 3/00
C04B 18/16

(21)Application number : 2001-080066 (71)Applicant : TAIHEIYO CEMENT CORP

(22)Date of filing : 21.03.2001 (72)Inventor : KAWAGUCHI YOSHIMORI
TANAKA NAOKO
YOSHIDA YASUNORI
TAKEHISA GEN
OTANI MASANARI

(30)Priority

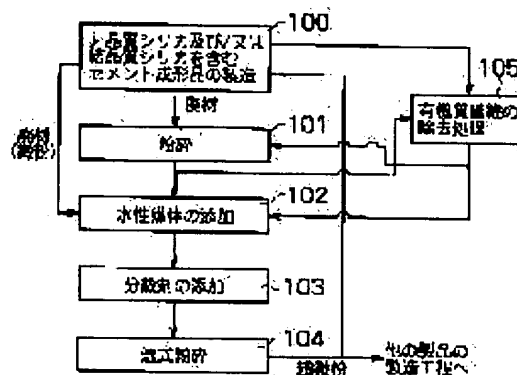
Priority number : 2000250455 Priority date : 22.08.2000 Priority country : JP

(54) PULVERIZATION TREATMENT PROCESS OF CEMENT FORMED PRODUCT WASTE MATERIAL AND METHOD FOR RECYCLING THE WASTE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pulverization treatment process of a cement formed product waste material which enables formation of a superfine powder by subjecting a cement formed product waste material containing amorphous silica and/or crystalline silica to pulverization treatment and also recycling of the waste material as at least a part of a raw material for a cement formed product, and also to provide a recycling method of the waste material.

SOLUTION: This treatment process comprises subjecting a cement formed product waste material containing amorphous silica and/or crystalline silica, to wet pulverization in a specific aqueous medium into a superfine powder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-136886

(P2002-136886A)

(43)公開日 平成14年5月14日(2002.5.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
B 0 2 C 17/00		B 0 2 C 17/00	A 4 D 0 0 4 B 4 D 0 6 3 D
B 0 9 B 3/00	Z A B	C 0 4 B 18/16	
C 0 4 B 18/16		B 0 9 B 3/00	Z A B Z
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願2001-80066(P2001-80066)
(22)出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)
(31)優先権主張番号 特願2000-250455(P2000-250455)
(32)優先日 平成12年8月22日(2000.8.22)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000000240
太平洋セメント株式会社
東京都千代田区西神田三丁目8番1号
(72)発明者 川口 義守
千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
(72)発明者 田中 尚子
千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
(74)代理人 100099623
弁理士 奥山 尚一 (外2名)

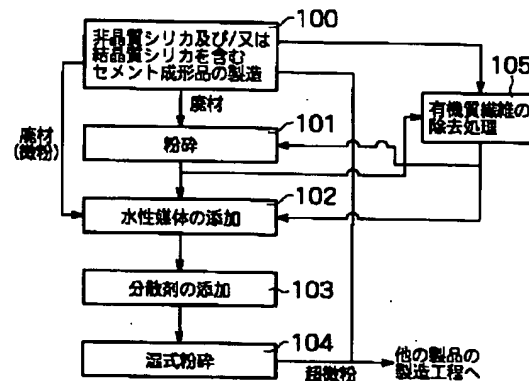
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セメント成形品廃材の粉碎処理方法、及びセメント成形品廃材のリサイクル方法

(57)【要約】

【課題】 非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材の粉碎処理による超微粉化を可能とし、得られる粉碎処理した粉碎物をセメント成形品の原料の少なくとも一部として再利用可能としたセメント成形品廃材の粉碎処理方法及びリサイクル方法を提供する。

【解決手段】 非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材を特定の水媒体中で湿式粉碎し、超微粉化することとした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材を水媒体中で湿式粉碎し、超微粉化することを特徴とするセメント成形品廃材の粉碎処理方法。

【請求項2】 上記非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカの割合が SiO_2 換算でセメント成形品廃材の30重量%以上であることを特徴とする請求項1のセメント成形品廃材の粉碎処理方法。

【請求項3】 上記超微粉化により得られる超微粉がボゾラン活性を有するものであることを特徴とする請求項1又は2のセメント成形品廃材の粉碎処理方法。

【請求項4】 上記湿式粉碎が分散剤の存在下に行われることを特徴とする請求項1～3のいずれかのセメント成形品廃材の粉碎処理方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかのセメント成形品廃材の粉碎処理方法で得られる超微粉をセメント成形品の製造における原料の少なくとも一部として用いることを特徴とするセメント成形品廃材のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント成形品廃材の粉碎処理方法、及びセメント成形品廃材のリサイクル方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、セメント成形品は、建築用材料、特に建築用内外装材料として用いられている。このセメント成形品は、例えば、セメント質原料と、補強用のアスベスト（石綿）と、可塑化剤等の他の配合剤とから成る組成物に水を加えて混練し、モルタル状にしてから、真空成形機等の押出成形機により押出成形している。ここで、このようなセメント成形品の歩留まりは、成形方法によっても異なるが、製造工程において、全原料の重量に対して75～85重量%程度である。そして、残りの約15～25重量%の廃材部分のうち、寸法調整等のための削り出しによって生じる粉塵や、製品として適さない不良品をプレーン比表面積で3,500 cm^2/g 程度に粉碎した通常のスクラップ廃材は、全原料重量に対して10重量%前後の割合で原料に戻すことにより再利用されている。しかしながら、上記15～25重量%の廃材を全て原料の一部として用いると強度低下を引き起こす等の品質劣化が生ずるため、廃材の全てを製造工程に戻すことは行われていない。しかし、廃材に含まれる非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカは、水酸化カルシウムとの未反応の部分を持っており、このような反応性を保持した部分を活用せずに廃棄することは、省資源の上から好ましくなかった。したがって、これらセメント成形品の廃材をより多く有効に利用できる技術開発が待たれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、特定の湿式粉碎方法により、超微粉化できること、得られる超微粉は、セメント成形品を製造する際の原料の一部として従来より多量に再利用しても強度低下はせず、製品物性向上の方向にあること等を見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材を粉碎処理して超微粉化することを可能とし、粉碎処理して得られた超微粉をセメント成形品の原料として再利用可能とした非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材の粉碎処理方法及びリサイクル方法を提供することを目的とする。本発明は、特に、廃棄処理されていたものを上記形態で再利用することにより廃棄処理をなくすことを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る粉碎処理方法は、非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材を水媒体中で湿式粉碎し、超微粉化することを特徴とする。水媒体中で湿式粉碎を行うことにより、乾式粉碎に比べて比較的低エネルギーで超微粉化でき、粉碎処理中の粉塵発生が少ないので作業環境の悪化を防ぐことが可能となる。また、水媒体を使用しているため、スラリー状のままセメント成形品への使用も可能である。上記非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカの割合は、 SiO_2 換算でセメント成形品廃材の30重量%以上であることが好ましい。これは30重量%以下であると、廃材スラリーの粘性が高くなりすぎる場合があるからである。本発明で「非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカ」とは、超微粉化することにより、ボゾラン活性を有する成分をいう。具体的には、珪石、シリカガラス、シリカフェーム、シリカフラワー、活性白土あるいはセメントとそれらの反応生成物をいう。シリカ成分はセメントの水和によって生成する水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と反応して水和物を生成する。「ボゾラン活性を有する」とは、この反応に寄与することを意味する。本発明に係るセメント成形品廃材の粉碎処理方法は、分散剤の存在下に行うことが好ましい。分散剤が存在することにより、粉末が水性媒体中で均一に分散するため超微粉化し易くなり、かつ高濃度でも粘性の低い製品となるからである。

【0005】本発明は、別の形態として、非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材のリサイクル方法であり、該リサイクル方法は、非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材に水性媒体を添加し、これによって得られるセメント成形品廃材と水性媒体との混合物を湿式粉碎し、得られた超微粉をセメント成形品の製造における原料の少なくとも一部として用いる。このリサイクル方法では、上記水性媒体の添加後に分散剤を添加し、その後湿式粉碎を行

うことが好ましい。二次的凝集を防ぎ、粉碎効率を向上させるためである。同様な目的で、上記水性媒体に分散剤を添加した後、該水性媒体をセメント成形品廃材に添加し、これによって得られるセメント成形品廃材と水性媒体との混合物を湿式粉碎することもできる。

【0006】本発明の対象となる非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材は、非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材であり、具体的には、かわら、外壁、内壁、仕上モルタル等の建築内外装材料を含む建材製品を挙げることができる。さらに具体的には、これらのセメント成形品の製造現場や施工現場や解体現場から出て来る廃材が対象となる。セメント成形品は、繊維状物を含んでいても良い。含有される繊維状物としては、アスベストやロックウール等の鉱物繊維、ガラス繊維、有機質繊維等である。鋼繊維、炭素繊維等の粉碎し難いものを含むセメント成形品は、対象としては好ましくない。また、粒径5mmを超える骨材を含むセメント成形品も粉碎し難いので好ましくない。本発明でいう非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材とは、上記廃材の破砕片、粗砕物、粉末その他粒塊等をいう。

【0007】ここで、本明細書中で用いられる「超微粉」、「微粉」、「粉末」、「粗粒」などの用語の意味を明らかにする。

超微粉：平均粒径が2μm以下の粉体をいい、それを得るための操作を超微粉碎という。また、水性媒体中に超微粉が分散しているスラリー状のものも含む。

微粉：平均粒径が2μmより大きく50μm程度までの粉体をいい、それを得るための操作を微粉碎という。

粉末：平均粒径が20μm程度から数百μm程度までの粉体をいい、それを得るための操作を粉碎という。

粗粒：平均粒径が数百μmから数mm程度の粒状物であり、それを得るための操作を粗粉碎という。

粉碎効率：この場合の「粉碎」は、粗粉、粉末、微粉、超微粉全ての場合の粉碎を指す。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材の粉碎処理方法及び該セメント成形品廃材のリサイクル方法では、該セメント成形品廃材を水性媒体中で湿式粉碎する。本発明の一形態に関し、その手順を概念的に示したものが図1である。

【有機質繊維を多量に含有しない場合】まず、製造工程100で廃材として得られるセメント成形品は、粉碎工程101で粉碎して、前処理を行う。ここでは、湿式粉碎での粉碎効率を上げるために、予め300μm Pass程度にする方法が良く、100μm Passとする方がより好ましい。ここでは、通常のボールミルや縦ミル等の乾式粉碎機を利用できる。また、製造工程100で得られたセメント成形品の廃材が、ある程度細かい場

合、粉碎工程101は省略することも可能である。次に、製造工程100で得られたセメント成形品の廃材あるいは粉碎工程101で得られた粉碎したセメント成形品の廃材には、水性媒体を、その重量比（セメント成形品廃材／水性媒体）が80／20～10／90、好ましくは70／30～20／80の範囲となるように加える（工程102）。上記セメント成形品廃材と水性媒体との混合比が10／90より小さいと沈殿を起こし易くなり、均一な濃度を保てなくなるためであり、80／20を越えると粘度が上がり、粉碎効率の悪化及び配管内での閉塞等を起こし易くなるため好ましくない。水性媒体としては、好ましくは上水を用いるが、浄化水、回収水等を利用して良い。その場合、pHを6～10程度に調整するとなお好ましい。

【0009】次いで、ここに分散剤を、固形分としてセメント成形品廃材100重量部当り0.01～5重量部、好ましくは0.01～0.7重量部添加する（工程103）。なお、上記範囲の量となる分散剤を予め水性媒体に溶解し、これをセメント成形品廃材と混合しても良い。この場合、工程103における混合後のセメント成形品廃材と水性媒体との重量比（セメント成形品廃材／水性媒体）が前記した重量比となるように混合する。また、全量の水性媒体をこの工程103で加え、工程102を省略することもできる。分散剤は、均一粉碎、均一混合して、スラリー中の粒子の凝集を防止し、超微粉化を容易にするために投入する。

【0010】そして、常法により湿式粉碎する（工程104）。湿式粉碎は、バッチ式でも連続式でも良く、サンドミル、アトライター、ボールミル等の粉碎媒体を使用したミル等の粉碎装置を使用するのが好ましい。これらの粉碎装置のうち、特に、湿式媒体攪拌ミルが好ましい。この湿式媒体攪拌ミルは、ミルを振動させることにより、媒体を運動させ試料に剪断力、衝撃力、摩擦力等を与えて粉碎する装置である。このように湿式粉碎することにより、平均粒径が2μm以下、好ましくは平均粒径1～0.3μmの超微粉が得られる。

【0011】得られた超微粉は、各種成形品の製造工程100に戻されるか、又は他のセメント製品の製造に供される。該超微粉は、湿式粉碎処理により得られたスラリー状となっている。セメント成形品は、もとより水を加えて成形するものであるため、該超微粉は、水を含むスラリー状のまま製造工程100に戻しても差し支えない。また、押出成形等では、水／粉体比の小さい混練物となる。そのため、湿式粉碎工程104で得られるセメント成形品の廃材スラリーのセメント成形品廃材／水性媒体比は、目的に見合う固形分濃度とする必要がある。上記したように、平均粒径が2μm以下、好ましくは平均粒径1～0.3μmの超微粉として得られるので、このような粉碎処理品は、いわゆるマイクロフィラーとしての役割を果たす。また、その廃材中に含まれるボゾラ

ン活性を有する非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカは、超微粉化されることでセメントとの反応性に富む原料となる。こうして、製造工程で廃材として廃棄されていた該セメント成形品を特定の粉碎方法で超微粉碎処理することにより得られる超微粉を圧縮強度に関して充填効果を持たず原料の一部（マイクロフィラー）あるいは反応活性な超微粉原料として再利用することが可能となる。超微粉を戻す場合、原料に対し、セメント成形品の原料のうち、再利用部分を含まない純原料の全量に対して10～25重量%の割合で戻すことが好ましい。

【0012】この図1の工程102で添加する分散剤としては、粘性を下げる効果が高い点で、有機分散剤が好ましく、具体的には、水溶性カチオン系界面活性剤、水溶性アニオン系界面活性剤及び水溶性非イオン系界面活性剤を挙げることができる。これらの分散剤は、単独でも、また二以上のものを組み合わせても使用することができる。本発明で使用するのことができる分散剤としては、さらに具体的には、特開平5-263010号公報、特開平7-300568号公報又は特開平10-176079号公報に記載された以下のものを挙げること

【0013】水溶性カチオン系界面活性剤

有機分散剤として用いる上記水溶性カチオン系界面活性剤としては、第1～3級アミン塩型カチオン系低分子又は高分子界面活性剤及び第4級アンモニウム塩型カチオン系低分子又は高分子界面活性剤を挙げることができる。これらの分散剤は、単独でも、また二以上のものを組み合わせても使用することができる。

【0014】水溶性アニオン系界面活性剤

有機分散剤として用いる上記水溶性アニオン系界面活性剤としては、官能基としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩を持つ低分子又は高分子界面活性剤を挙げることができる。これらの分散剤は、単独でも、また二以上のものを組み合わせても使用することができる。低分子界面活性剤として用いることができる低分子カルボン酸塩としては、例えばラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム及びオレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩、高級アルコールポリエチレンオキシドエーテル酢酸塩、ペルフルオロアルキルカルボン酸塩等を挙げることができる。高分子界面活性剤として用いることができる高分子カルボン酸塩としては、例えばポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸-マレイン酸共重合体の塩等のカルボン酸単量体の単独又は少なくとも2つ以上から成る共重合体又はその塩、ビニル化合物とカルボン酸単量体との共重合体又はその塩及びカルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。低分子界面活性剤として用いることができる低分子硫酸エステル塩としては、例えば高級アルコールポリエチレンオキシド硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸、硫酸化オレフィン及びア

ルキルフェノールポリエチレンオキシド硫酸エステル塩等を挙げることができる。

【0015】低分子界面活性剤として用いることができる低分子スルホン酸塩としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンボリスルホン酸塩、ペルフルオロアルキルスルホン酸塩、イゲホンT型及びエアロゾル型等が挙げられ、高分子スルホン酸塩としては、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニルスルホン酸塩、ポリアリールスルホン酸塩及びアクリルアミドとアクリルアミドプロパンスルホン酸の共重合体の塩等を挙げることができる。共重合同型高分子界面活性剤としては、例えばカルボン酸単量体とスルホン酸単量体から成る共重合体又はその塩を挙げることができる。低分子界面活性剤として用いることができる低分子リン酸エステル塩としては、例えば高級アルコールモノリン酸エステル塩、高級アルコールポリエチレンオキシドリン酸エステル塩及びアルキルフェノールポリエチレンオキシドリン酸エステル塩等を挙げることができる。

【0016】以上の水溶性アニオン系界面活性剤のうち、湿式粉碎時に高濃度スラリーを得るためには、高分子型の界面活性剤が好ましいが、特に好ましいものとして、ポリアクリル酸又はその塩、ポリアクリル酸-マレイン酸共重合体又はその塩等のカルボン酸単量体の単独又は少なくともそれらの2つ以上から成る共重合体又はその塩を挙げることができる。これらの分子量は、特に限定はないが、好ましくは1000～100000であり、さらに好ましくは5000～50000である。

【0017】水溶性非イオン系界面活性剤

有機分散剤として使用する上記水溶性非イオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型水溶性非イオン系界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤を挙げることができる。これらの分散剤は、単独でも、また二以上のものを組み合わせても使用することができる。

【0018】〔有機質繊維を多量に含有する場合〕

有機質繊維の除去処理工程

建築・建設材料などのセメント成形品中には、パルプや合成繊維などの有機質繊維などの粉碎しにくいものが多量に含まれている場合があり、効果的な超微粉碎を実施しにくい場合がある。特に、建築用ボード材料などは、パルプや合成繊維などの有機質繊維を5～15%程度含む場合が多く、それら自身が無機質部分の粉碎作用を緩和してしまう場合がある。このような有機質繊維を超微粉碎前に予め除去処理すれば、粉碎効率を保持することができ、目標の平均粒径2 μ m以下にするのに必要な超微粉碎時間を長くしないようにすることができる。また、有機質繊維を除去することで、スラリーの粘性変化を大きくせず、流動性を維持することができ、保存性を

良好に保つことができる。さらに、スラリーの粘性の経時変化を小さくすることができ、スラリー濃度を高くし、製品の輸送コストの上昇を防ぐこともできる。

【0019】すなわち、有機質繊維を含む成形品の場合、効果的に粉碎（特に超微粉碎）を行うことを可能とし、得られた超微粉が輸送上、又は使用上の支障を来さないようにするために、前記図1における100～104の工程に加えて、予め上記有機質繊維を除去処理し、除去処理後の廃材を超微粉碎するようにすることが好ましい。すなわち、図1の有機質繊維の除去処理工程105を実施することが好ましい。なお、「有機質繊維」としては、セルロース（パルプも含む）、ビニロン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリアミドなどの合成有機高分子を挙げることができる。また、「有機質繊維の除去処理」という場合、成形品に含まれる有機質繊維を予め完全にあるいはほとんど除去する処理を意味する。かかる除去処理の後、超微粉碎に供する粉末あるいは微粉中の有機質繊維の含有量を3重量%以下とすることが好ましく、2重量%以下がより好ましい。この範囲とすることにより、粉碎効率を良好に保つことができ、湿式粉碎時のスラリーの濃度を十分に上げることができる。なお、ここでの有機質繊維の「残存量」とは、熱重量分析、示差熱分析で、200～500℃付近に見られる吸熱ピークとその大きさで規定されるものをいう。

【0020】有機質繊維の除去処理を行う工程105の第一の実施の形態は、廃材、又は廃材の粗砕物もしくは粉碎物を700℃～1100℃で加熱する方法である。ここで「加熱」の語を用いているが、加熱して、結果的に燃焼に至らしめる場合がほとんどであり、かかる場合を考慮し、「燃焼」も概念として含むものとする。廃材の加熱による除去処理を行う場合は、廃材そのものについて、又は粉碎工程（粗粉碎）101の後実施することが好適である。このような有機質繊維の除去処理では、処理時の様態（塊状、粗粒、粉末など）により、伝熱速度に差が生じたり、加熱方法（電気炉や回転炉）により処理時間は、大きく異なる。特に、セメント成形品の廃材の場合、処理温度としては、上記したように700℃～1100℃が好ましく、900℃～1100℃がより好ましい。加熱時にはセメント硬化体中の脱水と有機質繊維の分解（燃焼など）が起こるが、それらには、大きな吸熱エネルギーが必要であり、塊状の場合など処理温度が700℃以下では、処理時間が大幅に延長したり、残存有機質繊維量が大きくなるなど、効果的な有機質繊維の除去がなされないことがあるからである。また、処理温度が高い方が、湿式粉碎によって超微粉とした場合に、スラリーの粘性が低く保たれるため900℃以上で処理する方がより良好である。1100℃以上では、焼結作用により、処理対象の廃材が大きな塊状となり、超微粉碎に供するには不都合な大きさとなることがあり、

再粉碎を要するので好ましくない。加熱するにあたっては、電気炉や回転炉（キルン）を採用することができる。加熱処理後のものは、著しい水和活性を有するものもあるので、そのような場合は、湿式粉碎処理する前には再水和させるなどして安定化を図ったほうが良い。なお、この加熱処理を行ったものは、粒径の状態によって、粉碎工程101を経て、あるいは直接に工程102以降の工程に送られる。

【0021】第二の実施の形態として、上記加熱による有機質繊維の除去処理に代えて、上記廃材を体積粉碎式粉碎機で粉碎し、得られた粉碎物から比重差を利用して上記有機質繊維を分離処理することにより該有機質繊維を除去処理する工程105を実施することもできる。有機質繊維は、体積粉碎（圧縮・衝突）式での粉碎機を用いた場合、摩砕作用が少ないため、繊維長が数百μmと比較的長さを維持している。また、同様の理由から、無機質部分からの、数十μm以下の微粉が発生し難い。そのため、粉碎時間などの条件を制御することで、無機質部分は、微粉の発生を抑えながら数百μmと粗粉化し、有機質繊維の無機質部分からの解離が可能となり、分離効率も良くなる。ここで、「体積粉碎」とは、圧縮（引張り）と衝突（剪断）を主とする作用として、固体体積を細分化させる粉碎方法をいう。

【0022】これに比べて、パイロミルやネアミルのような表面粉碎（摩砕）式のミルを用いると、無機質部分からの微粉が多く発生し、有機質繊維も数十ミクロン程度まで細かくなる。そのため、比重差を利用した分離機を用いても、微粉側での分離が上手くできず、全体の収率が悪くなる。なお、「表面粉碎」とは、摩砕・摩擦を主とする作用として、固体表面から細粒として細分化を進行させる粉碎方法である。したがって、有機質繊維を除去するための粉碎では、体積粉碎式の粉碎機を用いて粉碎を行うことが好適である。体積粉碎式の粉碎機としては、ボールミル、ローラーミル、自由ミル、ジェットミルなどが利用できる。また、セパレーターとしては、気流分級機などが利用できる。なお、廃材が粗粒である場合には、粉碎工程101を経ることなく、直接有機質繊維の除去処理工程105に送り、ここで粉碎又は微粉碎を行うことで良い。また、廃材を粗粉碎することが必要な場合には、粉碎工程101では、粗粉碎を行うこととする。その場合、体積式の粉碎機を用いることが好適である。一般的には、有機質繊維の除去処理工程105で得られるものは粉末又は微粉であり、工程102以降に送られる。

【0023】図2に、このような粉碎及び比重差を利用した有機質繊維の分離処理を実施するための開回路粉砕分級装置を概念的に示す。この開回路粉砕分級装置は、ボールミル202、分級機206及び高濃度処理機211を主要な構成機器としている。この開回路粉砕分級装置では、原料（セメント成形品の廃材）201をボール

ミル202によって、重量ボールによる衝撃で粉碎する。得られる粗粉原料203は、バケットエレベータ204によって運搬され、オートフィーダ205を経由して分級機206に投入される。分級機206では、一次空気207、二次空気208、三次空気209を送り込むことにより、粗粉原料203を比重差によって分級する。すなわち、比重差によって、有機質繊維を分離除去する。有機質繊維を除去処理された廃材〔精粉（無機質粉末）〕210は、分級機206の下方から排出され、例えば、図1の水性媒体の添加工程102に送られる。分級機206の上方から排出される空気は、高濃度処理機211に送られる。この高濃度処理機211は、有機質繊維を回収するためのバッグフィルタを備えている。有機質繊維を除去した空気は、ファン212によって系外に排出する。このようにして図1の粉碎及び比重差を利用した分離処理による有機質繊維の除去処理が実施される。なお、この実施の形態では、体積粉碎式粉碎機による粉碎の後に、比重差を利用した分離機を備えた閉回路設備を用いて分離している。これは、粉碎と分離を連続的に行う閉回路の設備でも可能である。

【0024】

【実施例】1. 粉碎処理方法

実施例1

アスベスト、バルブ等の繊維状物を約10重量%、シリカ成分を SiO_2 換算で約42重量%含有しているセメント押出成形板（壁材）の廃材の粉碎物（平均粒径 D_{50} ＝0.2mm）と水との重量比が50/50となるように水を加え、100重量部当たりアニオン分散剤〔サンノブコ（株）製 SN-2X6301（特殊変成ポリアクリル酸塩）〕を有効成分換算で0.6重量部加え、テ

*【0025】実施例2

アスベスト等の繊維状物を約15重量%、シリカ成分を SiO_2 換算で約41重量%含有したセメントプレス成形板（壁材）の廃材の粉碎物と水との重量比が45/55となるように水を加え、100重量部当たりアニオン分散剤〔サンノブコ（株）製 ディスパーザン5027（ポリカルボン酸ナトリウム塩）を有効成分換算で0.8重量部加え、テーブル式媒体攪拌ミルを用い、直径0.5～2.0mmのシリカサンドで、充填率10～20容量%、周速150～200容量%で湿式粉碎し、平均粒径 $1.18\mu\text{m}$ （ $=D_{50}$ ）の超微粉スラリーを得た。

【0026】2. リサイクル方法

実施例3、比較例1、2、及び3

実施例1で得られた超微粉スラリーを固形分濃度50.0重量%に調整し、押出成形セメント板の材料に配合し、供試体（10mm×40mmの板状）の曲げ強さを測定した。配合割合は、以下の表1に示す実施例3の通りとした。表1に示したように実施例3では、固形分換算で超微粉スラリーを25.0重量%配合した。比較例1～3は比較のために行い、表1に示した配合割合で実施例3同様の供試体を作製した。比較例1では、実施例3の超微粉スラリーに代えて押出成形板を乾式粉碎した通常スクラップを10.0重量%配合した。また、比較例2では、実施例3の超微粉スラリーに代えて前述の通常スクラップを25.0重量%配合した。比較例3では、5重量%相当のバルブを加えて超微粉砕した、セメントとの反応性のない炭酸カルシウムスラリー（固形分濃度47.6%、平均粒径 D_{50} ＝1.05 μm ）を実施例3の超微粉スラリーに代えて固形分換算で25.0重量%配合した。

【0027】

【表1】

配合

	結 合 材		繊維材料	廃材等	増粘剤
	普通セメント	珪石微粉	アスベスト等		
実施例3	55.0	12.5	6.5	25.0	1.0
比較例1	55.0	27.5	6.5	10.0	1.0
比較例2	55.0	12.5	6.5	25.0	1.0
比較例3	55.0	12.5	6.5	25.0	1.0

（表中の数値の単位は、重量%である。）

【0028】各々の材料を配合し、超微粉スラリーの水を含めて水/固体比約0.3になるように押出成形用混練物を調整し、真空押出成形機で10mm×40mmの板状に成形した。この際の押出圧力は、2.2～2.7MPaであった。これを60℃、6時間の蒸気養生、180℃、6時間のオートクレープ養生を経て完成品と

した。実施例3、比較例1～3の見かけ密度、曲げ強さ、比強度に関する結果を表2に示す。なお、見かけ密度及び曲げ強さは、JIS A 5430「繊維強化セメント板」に準拠した。

【0029】

【表2】

押出成形セメント板の特性

	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
原材料	実施例1で得られた 超微粉スラリー	乾式粉碎した(従来法) 通常スクラップ		炭酸カルシウムスラリー (n' 5重量%含む)
高材配合 [wt%]	25.0	10.0	25.0	25.0
見かけ密度 [g/cm ³]	1.85	1.89	1.77	1.82
曲げ強さ [N/mm ²]	29.8	29.4	20.1	23.4
比強度 [*]	16.0	15.8	11.4	12.9

※比強度：曲げ強さ/見かけ密度

【0030】成形品は、軽量でかつ高強度であることが望まれる。したがって、比強度は、大きい方が好ましい。比較例1は、通常スクラップを10重量%配合しており、流通している押出成形セメント板を代表する配合である。実施例3の押出成形セメント板は、このような押出成形セメント板に対して遜色がない。これに対して、通常スクラップを25重量%配合した比較例2では、曲げ強さ及び比強度が大きく低下した。また、セメントとの反応性のない超微粉スラリーを25重量%配合した比較例3では、比較例2と比べると曲げ強さ及び比強度は増加したが、実施例3と比べるとそれらは低下した。さらに、比較例3と実施例3のX線回折の結果、実施例3の方が未反応セメント量が少なく、セメントの反応が進んでいることが判明した。これらの結果から、本発明で得られる超微粉スラリーは、通常スクラップに比べて多量に配合しても、製品を劣化しないことが了解された。また、本発明で得られる超微粉スラリーは、超微粉化による充填効果の向上と共に、反応性の向上による製品物性の向上効果があることが確認された。

【0031】実施例4、比較例4、5、及び6

配合

	配合材		塵材等	マイティ150 (n' 5重量%に対する重量%)
	普通セメント	珪石粗粉		
実施例4	55.0	20.0	25.0	2.0
比較例4	55.0	45.0	—	0.0
比較例5	55.0	20.0	25.0	2.0
比較例6	55.0	20.0	25.0	2.0

(表中の数値の単位は、重量%である。)

【0033】各々の材料を配合し、これに水/セメント比(W/C)=0.6になるように、供試体(4cm×4cm×16cm)を成形した。型枠内に材料を流しこみ、脱型するまで20℃で24時間保持した。次いで、60℃、8時間の蒸気養生、180℃、6時間のオートクレープ養生を経て完成品とした。実施例4、比較例4

10* 実施例2で得られた超微粉スラリーを固形分濃度45.0重量%に調整し、セメントモルタルに配合し、供試体(4cm×4cm×16cm)の曲げ強さ、圧縮強さを測定した。配合割合は、以下の表3に示す実施例4の通りとした。表3に示したように実施例4では、固形分換算で超微粉スラリーを25.0重量%配合した。流動化剤(マイティ150)も表3の割合で外割配合した。比較例4～6は、表3に示した配合割合で実施例4同様の供試体を作製した。比較例4では、塵材を全く配合せずに珪石粗分を増量した。また、比較例5では、実施例4の超微粉スラリーに代えて押出成形板を乾式粉碎した通常スクラップを25.0重量%配合した。比較例6では、5重量%相当のバルブを加えて超微粉砕した、セメントとの反応性のない炭酸カルシウムスラリー(固形分濃度47.6%、平均粒径D₅₀=1.05μm)を実施例4の超微粉スラリーに代えて固形分換算で25.0重量%配合した。

【0032】

【表3】

の結果を表4に示す。なお、見かけ密度は供試体の重量W(g)と体積V(cm³：縦×横×長さ)からW/Vを計算して求め、曲げ強さ、圧縮強さはJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠した。

【0034】

【表4】

モルタル供試体の特性

	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
廃材種類	実施例1で得られた 超微粉スラリー	乾式粉碎した(従来の) 通常スクラップ		炭酸カルシウムスラリー (Ca 62.5重量%含む)
廃材配合 (wt%)	25.0	—	25.0	25.0
見かけ密度 (g/cm^3)	1.83	1.90	1.78	1.84
曲げ強さ (N/mm^2)	11.2	12.2	8.9	8.8
圧縮強さ (N/mm^2)	82.1	100.3	57.4	80.3
比強度:曲げ [※]	6.1	6.5	3.9	4.8
比強度:圧縮 [※]	50.3	53.1	32.2	43.6

※比強度:強さ(曲げまたは圧縮)/見かけ密度

【0035】表4の結果が示すように、実施例4の供試体は、廃材を全く配合しない比較例4の供試体に対して遜色がない。これに対して、通常スクラップを25重量%配合した比較例5では、曲げ強さ、圧縮強度及び比強度のいずれも大きく低下した。また、セメントとの反応性のない超微粉スラリーを25重量%配合した比較例6では、比較例5と比べると曲げ強さ、圧縮強度及び比強度は増加したが、実施例4と比べるとそれらは低下した。更に比較例6と実施例4のX線回折と電子顕微鏡観察の結果、実施例4の方がケイ酸カルシウム水和物(トバモライト)量が多く反応が進んでいることが判明した。これらの結果から、本発明で得られる超微粉スラリーは、通常スクラップに比べて多量に配合しても、製品*

*を劣化しないことが了解された。また、本発明で得られる超微粉スラリーは、超微粉化による充填効果の向上と共に、反応性の向上による製品物性の向上効果があることが確認された。

【0036】実施例5～7

有機質繊維としてバルブ及びポリプロピレンを合計10重量%含み、シリカ成分を SiO_2 換算で42重量%含有するセメント押出成形板の廃材をボールミルで粉碎(粗粉碎)した粉碎物を以下の表5に示す処理を行った後、実施例1と同様にして超微粉砕した。

【0037】

【表5】

タイプ	除去方法	有機繊維残率	製造粒径
実施例5	水-44 μm ($\leq 212\mu\text{m}$)、 900°C×15min 電気炉処理	40重量%	0.7 μm (150min)
実施例6	水-44 μm ($\leq 300\mu\text{m}$)、 気流分級(分級点150 μm) 調回方式(粉碎と分級を連動)	2.0重量%	0.8 μm (150min)
実施例7	—	11.0重量%	1.0 μm (150min)

【0038】表5に示すように、実施例5は、有機質繊維を加熱処理して除去した。実施例6は、比重差による分級によって有機質繊維を除去した。実施例7では、有機質繊維を除去しなかった。これらの実施例5～7で、湿式の超微粉砕を行った粉碎時間と平均粒径の経時変化を以下の表6に示す。これをグラフにしたものが図3である。

【0039】

【表6】

粉碎時間 (min)	平均粒径(μm)		
	実施例5	実施例6	実施例7
0	187	410	150
15	18	100	49
30	1.7	18	15
45	1.1	2.2	9.7
60	0.98	1.2	6.8
75	0.89	0.99	5.8
90	0.85	0.89	4.4
105	0.82	0.88	3.8
120	0.78	0.84	2.8
135	0.74	0.82	2
150	0.7	0.8	1.9

【0040】これらの結果から了解されるように、予め有機質繊維を除去すると、超微粉(平均粒径2.0 μm 以下)に到達するための時間が短縮される。

【0041】

【発明の効果】上記したところから明かなように、本発明によれば、非晶質シリカ及び/又は結晶質シリカを含むセメント成形品廃材の粉碎処理による超微粉化を可能

とし、得られる超微粉をセメント成形品の原料の少なくとも一部として再利用可能としたセメント成形品廃材の粉碎処理方法及びリサイクル方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るセメント成形品廃材の粉碎処理方法及びリサイクル方法の一実施の形態について、その概要を説明するブロック図である。

【図2】粉碎及び比重差を利用した分離工程を実施するための開回路分級粉碎装置を示す概念図である。

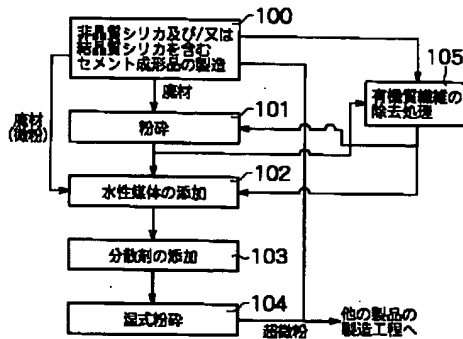
【図3】セメント成形品廃材の湿式粉碎（超微粉碎）における粉碎時間と平均粒径との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

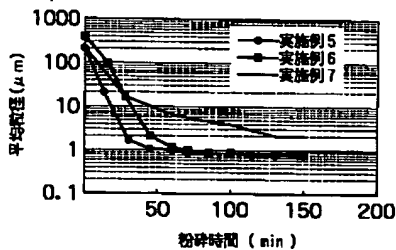
100 非晶質シリカ及び／又は結晶質シリカを含むセメント成形品の製造工程
101 粉碎工程
102 水性媒体の添加工程
103 分散剤の添加工程
104 湿式粉碎工程
105 有機質繊維の除去処理工程
* 102 水性媒体の添加工程
103 分散剤の添加工程
104 湿式粉碎工程
105 有機質繊維の除去処理工程

201 原料
202 ボールミル
203 粗粉原料
204 バケットエレベータ
205 オートフィーダ
206 分級機
207 一次空気
208 二次空気
209 三次空気
210 精粉（無機質粉末）
211 高濃度処理機
212 ファン
* 212 ファン

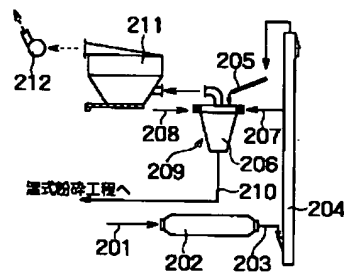
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 康則
東京都千代田区西神田3-8-1 太平洋
セメント株式会社資源事業部内

(72)発明者 武久 弦
東京都千代田区西神田3-8-1 太平洋
セメント株式会社資源事業部内

(72)発明者 大谷 真生
東京都千代田区西神田3-8-1 株式会
社アサノ内

F ターム(参考) 4D004 AA16 AA31 AC05 BA01 CA04
CA08 CA22 CB09 CB13 CB32
CC03 CC05
4D063 FF01 FF35 GA06 GD02 GD24
GD27